

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-227119

(43)公開日 平成9年(1997)9月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/44			C 0 1 B 33/44	
B 0 1 J 13/00			B 0 1 J 13/00	D
C 0 8 L 61/28	L N J		C 0 8 L 61/28	L N J
C 0 9 D 5/02	P P T		C 0 9 D 5/02	P P T
7/12	P S K		7/12	P S K

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-35093	(71)出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
(22)出願日	平成8年(1996)2月22日	(72)発明者	小川 英明 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(72)発明者	桑島 輝昭 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内
		(74)代理人	弁理士 青山 葆 (外2名)

(54)【発明の名称】 メラミン樹脂含有有機粘土複合体、及びそれを含む水性塗料組成物

(57)【要約】

【課題】 水性媒体中での分散性に優れ、水性塗料の増粘剤として使用した場合に、得られる塗膜の耐水性を劣化させないメラミン樹脂含有有機粘土複合体を提供すること。

【解決手段】 膨潤性層状ケイ酸塩の層間に、4級アンモニウムイオン及び有機溶媒に可溶性のメラミン樹脂が導入されたメラミン樹脂含有有機粘土複合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 膨潤性層状ケイ酸塩の層間に、4級アンモニウムイオン及び有機溶媒に可溶性のメラミン樹脂が導入されたメラミン樹脂含有有機粘土複合体。

【請求項2】 前記メラミン樹脂が疎水性である請求項1記載のメラミン樹脂含有有機粘土複合体。

【請求項3】 水溶性又は水分散性のアクリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂及びウレタン樹脂からなる群から少なくとも1つ選ばれるフィルム形成性樹脂；水；及び固形分を基準にして0.5～20重量%の請求項1記載のメラミン樹脂含有有機粘土複合体；を含有する水性塗料組成物。

【請求項4】 アミノ樹脂、ブロックイソシアネート、エポキシ樹脂及びフェノール樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の架橋剤を更に含有する請求項3記載の水性塗料組成物。

【請求項5】 光輝性顔料を更に含有する請求項3記載の水性塗料組成物。

【請求項6】 a) 4級アンモニウムイオンを膨潤性層状ケイ酸塩の層間にイオン交換によって導入して有機粘土複合体を得る工程；

b) この有機粘土複合体を有機溶剤と接触させて膨潤させる工程；および

c) 有機溶剤で膨潤させた有機粘土複合体に、有機溶剤に溶解したメラミン樹脂を接触させる工程；を包含するメラミン樹脂含有有機粘土複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性塗料組成物用の増粘剤として有用なメラミン樹脂含有有機粘土複合体及びそれを含む水性塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】代表的な層状ケイ酸塩鉱物は、2層のシリカ四面体層がマグネシウム八面体層又はアルミニウム八面体層を間に挟んだサンドイッチ型の3層構造を有し、これが数層～数十層積層されたものである。

【0003】膨潤性層状ケイ酸塩のケイ酸塩層は負の電荷を有し、これは、通常、層間に存在するアルカリ金属カチオン及びアルカリ土類金属カチオンで中和されている。膨潤性層状ケイ酸塩の一種であるスクメタイト系粘土や膨潤性雲母は、層間が広がり易く、水中で分散してチクソトロピー性を有するゾルを形成し、粘性調節能を示す。

【0004】しかし、これをそのまま水性塗料組成物用の増粘剤として用いると、水性樹脂との共凝集により、分散不良を起こしやすく、粘性調節能を発現しない。また、塗膜の耐水性を著しく低下させる。

【0005】また、膨潤性層状ケイ酸塩は陽イオン交換能を有しており、種々のカチオン性有機化合物と反応させることにより有機粘土複合体を形成する。例えば、特

開平7-187657号公報には、ポリオキシエチレン基を有する4級アンモニウムイオンとポリオキシプロピレン基を有する4級アンモニウムイオンとを含む有機粘土複合体が開示されている。この有機粘土複合体は、比較的高極性の有機溶媒に対して分散性を示し、溶剤系塗料組成物の増粘剤として使用できる。

【0006】しかし、ここで開示の有機粘土複合体は、水性媒体中での分散性に劣り、また、水性塗料の増粘剤として使用した場合には、得られる塗膜の耐水性が劣るという問題点を有している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、水性媒体中での分散性に優れ、水性塗料の増粘剤として使用した場合に、得られる塗膜の耐水性を劣化させないメラミン樹脂含有有機粘土複合体を提供することにある。

【0008】尚、本明細書において 水性媒体とは、水及び、水と水に混和しうる有機溶剤の混合物をいう。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、膨潤性層状ケイ酸塩の層間に、4級アンモニウムイオン及び有機溶媒に可溶性のメラミン樹脂が導入されたメラミン樹脂含有有機粘土複合体を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

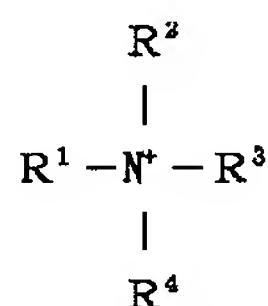
【0010】

【発明の実施の形態】本発明で用いる膨潤性層状ケイ酸塩には、天然又は合成されたスメクタイト系の粘土鉱物、膨潤性雲母及びバーミュキュライト等が含まれる。天然スメクタイトの例には、ヘクトライト、サポナイト、スチブンサイト、モンモリロナイト及びベントナイト等が挙げられる。合成スメクタイトとしては、式 $\text{Na}_{0.1 \sim 1.0} \text{Mg}_{2.4 \sim 2.9} \text{Li}_{0.1 \sim 0.6} \text{Si}_{3.5 \sim 4.0} \text{O}_{9.0 \sim 10.6} (\text{OH} \text{及び/又は} \text{F})_{1.5 \sim 2.5}$ で示されるものが挙げられる。これは、特開平7-187657号公報第0014～0019段落に記載の方法により合成される。本発明で用いる膨潤性雲母としては、特開平7-187657号公報第0020段落に記載の方法により合成されるものが挙げられる。

【0011】本発明で使用するのに好ましい膨潤性層状ケイ酸塩は、100g当り10ミリ当量以上、好ましくは60ミリ当量以上のイオン交換当量を有する。一般に、天然及び合成スクメタイトは100g当り85～130ミリ当量のイオン交換当量を有する。膨潤性層状ケイ酸塩は、50重量%以下の非粘土不純物を含有してもよいが、非粘土不純物の量は30重量%以下であることが好ましい。

【0012】本発明で用いる4級アンモニウムイオンは、長鎖のアルキル基を有しており、通常、有機ベントナイトとして市販されている有機粘土複合体に使用されているものである。

【0013】好ましい4級アンモニウムイオンは、式【化1】



で示す化合物である。ここで、式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数24までのアルキル基もしくはアラルキル基であるが、4級アンモニウムイオンが層間を膨張させることを考慮すると、 $R^1 \sim R^4$ の少なくとも一つは、炭素数6以上のアルキル基であることが好ましい。本発明のメラミン樹脂含有有機粘土複合体を水性塗料に用いて得られる塗膜の耐水性を考慮すると、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して炭素数6～24のアルキル基またはアラルキル基であることが好ましく、炭素数8～24のアルキル基であることが更に好ましい。 $R^1 \sim R^4$ の炭素数が24を上回るものは、一般に入手困難である。

【0014】 $R^1 \sim R^4$ の具体例には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ベンジル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ペンタデシル基及びオクタデシル基などが挙げられる。

【0015】本発明で用いるメラミン樹脂は有機溶媒に可溶性のものであれば特に限定されない。有機溶媒に不溶性のメラミン樹脂は、有機粘土複合体との親和性に劣るので好ましくない。疎水性であり、分子内に少なくとも1つのトリアジン環を有するメラミン樹脂が更に好ましい。

【0016】好ましいメラミン樹脂の例としては、アルコキシメチロールメラミン類、具体的にはメトキシメチロールメラミン、 n -ブトキシメチロールメラミン、イソブトキシメチロールメラミン、メトキシブトキシメチロールメラミン、およびそれらの縮合物等を挙げることができる。更に好ましいものは平均縮合度1～4のメトキシメチロールメラミンまたは n -ブトキシメチロールメラミンであるが、トリアジン環を少なくとも1個有するメラミン樹脂であれば、特に限定されない。

【0017】本発明のメラミン樹脂含有有機粘土複合体は、まず、4級アンモニウムイオンを膨潤性層状ケイ酸塩の層間にイオン交換によって導入して有機粘土複合体を得、この有機粘土複合体を有機溶剤と接触させて膨潤させ、ついで、有機溶剤で膨潤させた有機粘土複合体に、有機溶剤に溶解したメラミン樹脂を接触させることにより得られる。

【0018】有機粘土複合体は、当業者に知られた種々の方法により調製できる。例えば、特開平7-187657号第8欄第2～21行に記載の方法が挙げられる。一般に、有機粘土複合体の調製は水性媒体中で行われるので、得られる有機粘土複合体も通常水性媒体を含有す

る。

【0019】この水性媒体を含有する有機粘土複合体は、例えば、有機溶剤中に浸漬することにより有機溶剤と接触させると、これを吸収して更に膨潤する。このように有機溶剤で膨潤した有機粘土複合体は、有機溶剤に溶解したメラミン樹脂と接触させるとメラミン樹脂を層間に取り込む。その際に、一定量の水性媒体が有機粘土複合体から放出されることがあるが、その場合は放出された水を除去する。

【0020】メラミン樹脂は、有機粘土複合体とメラミン樹脂との重量比が5：1～1：5、好ましくは3：1～1：3、更に好ましくは2：1～1：2となる量で加えられる。メラミン樹脂の添加量が有機粘土複合体とメラミン樹脂との重量比5：1を下回ると、水性塗料組成物用の増粘剤として用いた場合に、塗料中での増粘剤の分散性が阻害される。また、1：5を上回ると、水性塗料組成物の増粘剤として用いた場合に、期待する粘性調節能を発現しない。

【0021】有機溶剤で膨潤した有機粘土複合体の層間にメラミン樹脂が取り込まれる理由は、層間内のアルキル鎖とメラミン樹脂の親和力が高いためと考えられる。

【0022】有機粘土複合体を有機溶剤と接触させる工程と、有機溶剤に溶解したメラミン樹脂と接触させる工程とを1段階で行ってもよい。その際には、有機粘土複合体を有機溶剤に溶解したメラミン樹脂と直接接触させる。

【0023】有機粘土複合体を膨潤させる有機溶剤は、4級アンモニウムイオンおよびメラミン樹脂のいずれかに親和性を持つものが好ましい。このような性質を有し、水性塗料組成物中に存在が許容されるものであれば、その種類は問われない。具体的には、トルエン、キシレンなどの芳香族系、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール系、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン系、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系、ペトロリウムナフサ、ミネラルスピリット等の石油系、その他セロソルブ系、カルビトール系のものなどが挙げられる。

【0024】メラミン樹脂を溶解させる溶剤は、使用するメラミン樹脂に親和性を持つものが好ましい。具体的には、有機粘土複合体を膨潤させる有機溶剤のところで挙げたものが使用できる。

【0025】反応は室温で充分進行するが、加熱してもよい。加熱の最高温度は用いる有機粘土複合体の耐熱性に支配され、その分解点以下であれば任意に設定が可能である。得られるメラミン樹脂有機粘土複合体はゲル状の半固体である。これは必要に応じて乾燥、粉碎される。

【0026】メラミン樹脂含有有機粘土複合体は、固形分を基準にして83～17重量%、好ましくは75～25重量%、更に好ましくは67～33重量%の量で有機

粘土複合体を含有する。有機粘土複合体の含有量が17重量%を下回ると、水性塗料組成物の増粘剤として用いた場合に、期待する粘性調節能を発現しない。83重量%を上回ると、塗料中での増粘剤の分散性が阻害されて粘性調節能が低下し、又、塗膜の外観低下および耐水性低下を生じさせる。

【0027】また、メラミン樹脂含有有機粘土複合体は、固形分を基準にして17～83重量%、好ましくは25～75重量%、更に好ましくは33～67重量%の量でメラミン樹脂を含有する。メラミン樹脂の含有量が17重量%を下回ると、水性塗料組成物の増粘剤として用いた場合に、期待する粘性調節能を発現しない。83重量%を上回ると、塗料中での増粘剤の分散性が阻害されて粘性調節能が低下し、又、塗膜の外観低下および耐水性低下を生じさせる。

【0028】本発明のメラミン樹脂含有有機粘土複合体はそのまま増粘剤やゲル化剤として使用できる。一般に、添加量は多いほど増粘効果は高い。

【0029】本発明のメラミン樹脂含有有機粘土複合体は、少量の添加で優れた増粘、ゲル化効果を示すため、粘性調整が必要な水性の化粧品、医薬品、衛生剤、接着剤、塗料及び塗料原料において、粘性調整剤、分散剤、乳化剤、粘結剤等の組成物として用いることができ、極めて有用である。さらにこのメラミン樹脂含有有機粘土複合体は4級アンモニウムイオンを含むため、プラスチックや繊維の帯電防止剤、殺菌剤、染色助剤、均染剤、カップリング剤としても用いることができる。また、その層空間を利用して、有機物質貯蔵剤、除放剤、触媒、分離剤、吸着剤、樹脂安定剤、重合開始剤、担体及びフィルター等として利用することもできる。

【0030】本発明のメラミン樹脂含有有機粘土複合体は、水溶性又は水分散性のフィルム形成性樹脂を含有する水性塗料組成物の粘度を調節するのに特に好適である。本発明のメラミン樹脂含有有機粘土複合体を水性塗料組成物に含有させても、得られる塗膜の耐水性が劣化しないからである。

【0031】つまり、本発明によれば、水溶性又は水分散性のフィルム形成性樹脂、水、及び上述のメラミン樹脂含有有機粘土複合体を含有する水性塗料組成物が提供される。なお、本発明の水性塗料組成物は、必要に応じて、架橋剤や種々の添加剤を含んでいても良い。

【0032】メラミン樹脂含有有機粘土複合体の含有量は、水性塗料組成物に含まれるフィルム形成固形分100重量部に対して、固形分換算で0.5～20重量部、好ましくは1～15重量部、更に好ましくは2～10重量部である。メラミン樹脂含有有機粘土複合体の含有量が0.5重量部を下回ると、期待する粘性調節能を発現しない恐れがある。20重量部を上回って加えても、得られる粘性に変化がないため経済的でない。なお、本明細書において「フィルム形成固形分」とは、水溶性又は

水分散性のフィルム形成樹脂の固形分を意味するが、必要に応じて硬化剤を含んでいる場合には、硬化剤の固形分と水溶性又は水分散性のフィルム形成樹脂の固形分との和を意味する。

【0033】水溶性又は水分散性のフィルム形成性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上を併用することができる。

【0034】上記アクリル樹脂としては、例えば、カルボキシル基含有ビニルモノマー(M-1)、水酸基含有ビニルモノマー(M-2)及びその他のビニルモノマー(M-3)を共重合して得られる酸価約10～約150、水酸基価約20～約200、数平均分子量約3000～約100000のアクリル樹脂の中和物等を挙げることができる。上記酸価が約10未満では水に溶解し難く、約150を超える場合には残存カルボキシル基の影響で塗膜性能が低下することがある。

【0035】上記カルボキシル基ビニルモノマー(M-1)は、1分子中に1個以上のカルボキシル基と1個の重合性不飽和結合とを有する化合物で、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。

【0036】上記水酸基含有ビニルモノマー(M-2)は、1分子中に水酸基と重合性不飽和結合とをそれぞれ1個有する化合物で、この水酸基は主として架橋剤と反応する官能基として作用する。このようなものとしては、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数2～10個の2価アルコールとのモノエステル化物が好適であり、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等を挙げることができる。

【0037】上記その他のビニルモノマー(M-3)は、上記両モノマー以外のものであって、1分子中に1個の重合性不飽和結合を有する化合物で、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸と炭素数1～20の1価アルコールとのモノエステル化物;スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族系ビニルモノマー;グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有ビニルモノマー;ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノメタクリレート等の含窒素アルキル(炭素数1～20)(メタ)クリレート;アクリル酸アミ

ド、メタクリル酸アミド、ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルプロピルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等の重合性不飽和結合含有アミド系化合物;塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル化合物;アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の重合性不飽和結合含有ニトリル系化合物;ブタジエン、イソプレン等のジエン系化合物等を挙げることができる。上記その他のビニルモノマー(M-3)は1種又は2種以上を使用することができる。

【0038】上記ビニルモノマーの共重合反応は公知の方法で行うことができる。得られるアクリル樹脂は、モノアミンで中和することによって水溶性アクリル樹脂となし、本発明に使用することができる。

【0039】また上記アクリル樹脂は、界面活性剤のような分散安定剤の存在下で乳化重合せしめることにより、平均粒子径0.05~5.0 μ mの微粒子状水分散性アクリル樹脂となし、本発明に使用することができる。上記乳化重合せしめるビニルモノマーは、上記モノマー(M-1)、モノマー(M-2)、モノマー(M-3)から選ばれたものが好ましい。さらに必要に応じて重合性不飽和結合を1分子中に2個以上有する多ビニル化合物(M-4)を少量併用すると粒子内架橋した水分散性アクリル樹脂が得られ、塗膜性能がさらに向上するので好ましい。

【0040】上記多ビニル化合物(M-4)としては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレート等を挙げることができる。

【0041】また、上記水分散性アクリル樹脂をモノアミンで中和したものも本発明に使用することができる。

【0042】また、上記水分散性アクリル樹脂としてコア/シェルタイプといわれる多層構造エマルジョンも有用である。上記エマルジョンは、水中に分散しているアクリル樹脂微粒子が安定剤ポリマーによって安定化されている水分散体であり、これは、上記アクリル樹脂微粒子をコア部、安定剤ポリマーをシェル部とするコア/シェルタイプのエマルジョンである。具体的には、最初にカルボキシル基含有ビニルモノマー(M-1)を全く又は殆ど含有しないビニルモノマー成分を乳化重合し、その後、カルボキシル基含有ビニルモノマー(M-1)を多量に含んだビニルモノマー成分を加えて乳化重合することによって得られる、このものはモノアミンを用いて中和することによって増粘するので塗装作業性の面からも好ましい。

【0043】本発明で使用される水分散性ウレタン樹脂

は、(a)脂肪族又は脂環式ポリイソシアネート、(b)高分子ポリオール、(c) α , α -ジメチロールモノカルボン酸、(d)鎖伸長剤及び重合停止剤の一方、及び、(e)1級及び2級モノアミンを成分とし、有機溶剤の存在下又は非存在下で上記(a)、(b)及び(c)成分、また、必要により(d)成分をワンショット法又は多段法により反応させてカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂を形成させ、(e)成分にて中和後又は中和しながら水と混合して分散体となし、必要により溶剤を留去することによって調製される平均粒子径0.001~3.0 μ m程度の自己乳化型ポリウレタン樹脂の水性分散体である。

【0044】上記(a)成分の脂肪族又は脂環式ポリイソシアネートは、1分子中に2個以上のイソシアネート基と脂肪族炭素基又は脂環式炭素基とを有する化合物で、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の炭素数2~12の脂肪族ジイソシアネート;1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート(CDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、イソプロピリレンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート、1,3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン(水添XDI)等の炭素数4~18の脂環式ジイソシアネート;キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMIXDI)等の芳香族環を有する脂肪族ジイソシアネート;カーボジイミド、ウレチジオン、ウレトイミン、ビュレット及びイソシアヌレート変性物、イソシアヌレート変性物等の上記ジイソシアネートの変性物;これらの2種以上の混合物等が挙げられる。これらのうち、HDI、IPDI、水添MDI及びTMIXDIが好ましい。(a)成分として芳香族ポリイソシアネートを用いると、焼き付け硬化時に塗膜が黄変し易く、また、塗膜が紫外線の影響によって変色し易いので好ましくない。

【0045】上記(b)成分の高分子ポリオールとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等のアルキレンオキシド及びテトラヒドロフラン等の複素環式エーテルの一方又は双方を重合又は共重合して得られるもの、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-ポリプロピレン(ブロック又はランダム)グリコール、ポリエチレン-テトラメチレングリコール(ブロック又はランダム)、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール等;ポリエステルポリオール、例えば脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、グルタル酸、アゼライン酸等)又は芳香族ジカルボン酸(イソフタル酸、テレフタル酸等)との低分子グリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサン

ジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン等)とを縮重合させたもの、例えば、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリヘキサメチレンアジペートジオール、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレン/ブチレンアジペートジオール、ポリ-3-メチルペンタンアジペートジオール、ポリブチレンイソフタレートジオール等;ポリラクトンポリオール、例えば、ポリカプロラクトンジオール又はトリオール、ポリ-3-メチルバレロラクトンジオール等;ポリカーボネートジオール、例えば、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール;ポリオレフィンポリオール、例えば、ポリブタジエングリコール又はその水素化物等;及びこれらの2種以上の混合物等を挙げることができる。

【0046】上記高分子ポリオールのうち好ましいものはポリエステルポリオール、ポリラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール及びこれらの混合物又はこれらとポリエーテルポリオールとの混合物である。高分子ポリオールの分子量は、500~5000が好ましく、1000~3000がより好ましい。

【0047】上記(c)成分の α 、 α -ジメチロールモノカルボン酸はポリウレタン樹脂を水中に安定に分散させるためのアニオン性の親水基を導入するために使用される成分であり、具体例としては、 α 、 α -ジメチロール酢酸、 α 、 α -ジメチロールプロピオン酸、 α 、 α -ジメチロール酪酸等が挙げられ、好ましいものは α 、 α -ジメチロールプロピオン酸である。 α 、 α -ジメチロールモノカルボン酸の量は、カルボキシル基として上記(a)~(c)成分を反応してなるウレタン樹脂中0.3~5重量%が好ましく、0.5~3重量%がより好ましい。0.3重量%未満では安定なエマルジョンが得にくく、5重量%を超えるとポリマーの親水性が高くなるため、エマルジョンが高粘度となり、また塗膜の耐水性が低下する恐れがある。

【0048】ウレタン樹脂エマルジョンの製造に際し、必要により上記(d)成分の鎖伸長剤及び重合停止剤を使用してもよい。鎖伸長剤としては低分子ポリオール及びポリアミンが挙げられる。上記低分子ポリオールとしては、例えば、上記ポリエステルポリオールの原料として挙げたグリコール及びそのアルキレンオキシド低モル付加物(分子量500未満);ビスフェノールのアルキレンオキシド低モル付加物(分子量500未満);3価アルコール、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等及びそのアルキレンオキシド低モル付加物(分子量500未満);及びこれらの二種以上の混合物が挙げられる。上記ポリアミンとしては、脂肪族ポリアミン、例えば、エチレンジアミン、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン

等;脂環族ポリアミン、例えば、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン等;芳香環を有する脂肪族ポリアミン、例えば、キシリレンジアミン、テトラメチルキシリレンジアミン等;芳香族ポリアミン、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、トリレンジアミン、ベンジジン、フェニレンジアミン等;及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0049】上記鎖伸長剤の配合量は、上記(b)成分の高分子ポリオールに対し0.3~30重量%が好ましく、0.5~20重量%がより好ましい。

【0050】重合停止剤としては、低分子モノアルコール(メタノール、ブタノール、シクロヘキサノール等)、1価のアルキルアミン(モノー及びジ-エチルアミン、モノー及びジ-ブチルアミン等)、アルカノールアミン(モノー及びジ-エタノールアミン等)等が挙げられる。

【0051】カルボキシル基の中和に用いられる上記(e)成分の1級及び2級モノアミンとしては、アンモニア;低級アルキルアミン、例えば、メチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン等;脂環族アミン、例えば、シクロヘキシルアミン等;複素環式アミン、例えばモルホリン、ピリジン等;アルカノールアミン、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、メチルエタノールアミン、メチルイソプロパノールアミン等;及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものは、2級のアルカノールアミンである。

【0052】モノアミンの使用量は、カルボキシル基1.0当量に対し0.5~1.5当量が好ましく、0.7~1.3当量がより好ましい。

【0053】1級及び2級モノアミンは、上記水溶性又は水分散性アクリル樹脂の中和剤としても有用である。

【0054】上記ポリウレタン樹脂形成反応は、20~150℃が好ましく、50~120℃がより好ましい。但し、アミンを反応させる場合、80℃以下が好ましく、0~70℃がより好ましい。反応を促進させるため、通常のウレタン化反応に用いられるアミン系又は錫系の触媒を使用してもよい。また、溶剤を使用する場合は水溶性で水と同程度以下の沸点を有するものが特に好ましい。

【0055】本発明で使用されるポリエステル樹脂は、多塩基酸と多価アルコールとの重縮合反応で得ることができる。このような多塩基酸としては特に限定されず、例えば、シュウ酸、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の直鎖2塩基酸;フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラブROM無水フタル酸、ト

リメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸等の芳香族脂肪酸;マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和2塩基酸等を挙げることができる。

【0056】またこのような多価アルコールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレンジオール、1,6-ヘキサレンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール等のグリコール類;水素化ビスフェノールA、ビスフェノールジヒドロキシプロピルエーテル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。

【0057】上記ポリエステル樹脂は、上記多塩基酸及び上記多価アルコールに加えて、常法により分子量調節の目的で1塩基酸又は1価アルコールを適宜使用することができる。

【0058】本発明で使用されるアルキド樹脂は、上記ポリエステルを乾性油、脂肪酸等によりエステル変性して得ることができる。上記乾性油、脂肪酸としては、例えば、アマニ油、桐油、オクチシカ油、脱水ヒマシ油、ヤシ油、水添ヤシ油、米糠脂肪酸、トール油脂肪酸、大豆油、オクチル酸等を挙げることができる。上記アルキド樹脂は、エポキシ変性、ロジン変性、フェノール樹脂変性のものであってもよい。これらは、公知の方法により製造することができる。

【0059】本発明の水性塗料組成物は、先に述べたように、必要に応じて、架橋剤や種々の添加剤を含んでいてもよい。

【0060】硬化剤としては、分散された樹脂中に存在する水酸基又は酸基を架橋するとして当業者に知られている架橋剤であれば特に限定されない。アミノ化合物、イソシアネート化合物及びエポキシ化合物の少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0061】具体的には、ブロック化ポリイソシアナート、アルコキシ化メラミンホルムアルデヒド縮合物(メラミンホルムアルデヒド又はパラホルムアルデヒドとの縮合物のアルコキシ化物であり、例えばメトキシメチロールメラミン、イソブトキシ化メチロールメラミン、*n*-ブトキシ化メチロールメラミン及びブチル化メラミン)、及び2つ以上のエポキシ基を含有するエポキシ化合物(例えば、シェルケミカル社製のエピコート828 μ 、同1001 μ 、同1004 μ 、共栄油脂社製のエポライト40E μ 、同400E μ 、同#1600 μ 、同#721 μ 、ナガセ化成社製のデナコールEX-301 μ 、同622 μ 、同512 μ 及び同421 μ 等)等が挙げられ、これらは混合して使用しうる。

【0062】本発明の水性塗料組成物には、必要に応じて、通常の水性塗料組成物に一般的に使用される光輝性顔料、着色顔料及び体質顔料を添加することができる。

【0063】上記光輝性顔料としては、アルミニウム顔料ペースト等の金属顔料又は金属酸化物からなるマイカ顔料などが用いられる。上記着色顔料としては、例えば、二酸化チタン等の白色顔料、酸化鉄等の赤色黄色顔料等の無機系着色顔料、シンカシャレッド、シアニンブルー、カーボンブラック等の有機系着色顔料が挙げられる。上記体質顔料としては、クレー、タルク等が挙げられる。これらは分散ペーストとして用いられる。

【0064】上記水性塗料組成物の塗装により生じる塗膜の耐候性の向上のために、ベンゾフェノール系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤、フェノール系等の酸化防止剤等が添加されてもよい。また、その他の添加成分として、レオロジーコントロール剤等の塗膜外観の調整のための表面調整剤が配合されてもよい。

【0065】本発明の水性塗料組成物は、上記各成分を均一に攪拌混合することにより調製することができる。上記各成分の添加順序、添加条件等は特に限定されず、通常の方法により行うことができる。

【0066】本発明の水性塗料組成物の塗装には、霧化塗装、刷毛塗り塗装、浸漬塗装、ロール塗装、流れ塗り塗装等の通常の塗装手段を用いることができる。

【0067】被塗物としては、特に乗用車、バス、トラック、オートバイ等の自動車外板が好適であるが、これらのみには限定されない。上記被塗物は、金属製、プラスチック製いずれでもよく、金属製被塗物にはプライマーや中塗塗料を予め塗装してあっても差し支えない。

【0068】本発明の水性塗料組成物は、2コート1ベーク法で塗装する際のベースコート塗料として極めて好適に使用することができる。例えば、本発明の水性塗料組成物を10~50 μ m程度の乾燥膜厚となるようにエアスプレー、エアレススプレー、静電塗装等により金属製被塗物に塗装し、風乾又は温風乾燥等により揮発成分が25重量%以下、好ましくは15重量%以下程度になるまで乾燥させ、その上にクリヤー塗料を乾燥膜厚15~70 μ m程度になるように静電塗装等により塗装する。次に通常のセッティングを行った後、100~180℃。より好ましくは120~160℃程度で15~30分間程度加熱して硬化塗膜とする。

【0069】このような塗装により、外観の極めて良好な耐水性及び密着性の優れた塗膜を得ることができる。

【0070】また、プラスチック製被塗物への塗装にあたっては、被塗物を必要に応じて脱脂し、プライマー塗装等を行った後、上記金属製被塗物の場合と同様にして塗装することができる。この場合、塗り重ねたベースコート塗料及びクリヤー塗料を硬化させるときの温度は、プラスチックの熱変形温度未満とする。

【0071】上記水性塗料組成物の塗装面の上に塗装するクリヤー塗料としては、従来から公知のものが使用できる。このようなクリヤー塗料としては、例えば、アミノアルキド樹脂、アクリル樹脂、アミノアクリル樹脂、

アミノオイルフリーアルキド樹脂、シリコンポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂系等の有機溶剤希釈型塗料が挙げられる。

【0072】また、有機溶剤を使用しない粉体クリヤー塗料を使用することもできる。

【0073】本発明の水性塗料組成物は、2コート1ベーク法のベース塗料として使用するのが好適であるが、単独で塗装することもできる。

【0074】

【実施例】以下の実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。尚、特に断らない限り、部は重量基準である。

【0075】製造例1

ー水性塗料の製造1ー

(1)フィルム形成性樹脂ワニスの製造

窒素導入管、攪拌機、温度調節機、及び冷却管を備えた1Lの反応容器にエチレングリコールモノブチルエーテル76部を仕込んだ。スチレン15部、メチルメタクリレート63部、2-ビトロキシエチルメタクリレート48部、M-ブチルアクリレート117部、メタクリル酸27部、アクリルアミド30部及びアゾビスイソブチロニトリル3部を混合することによりモノマー溶液を別途調整した。このモノマー溶液61部を反応器に添加して攪拌下、温度を120℃とした。ついで、モノマー溶液245部を3時間かけてさらに添加した後、1時間攪拌を継続した。その後、ジメチルエタノールアミン28部と脱イオン水200部とを添加して不揮発分50%、樹脂の数平均分子量12000、OH価70及び酸価58のアクリル樹脂ワニスを得た。

【0076】(2)アルミニウム顔料/メラミン樹脂分散ペーストの製造

アルミニウム顔料ペースト(商品名 アルペースト7160N、アルミニウム含有量65%、東洋アルミニウム製)15部にメラミン樹脂(商品名 ユーバン20SB、ブチル化メラミン、不揮発分50%、三井東圧製)60部を添加し、均一混合した。さらにイソステアрил酸ホスフェート(商品名 ホスレックスA-180L、堺化学製)2部を均一混合してアルミニウム顔料分散液を得た。

【0077】(3)水性塗料の製造

ステンレス容器に(1)で得られたフィルム形成性樹脂ワニス112部、(2)で得られたアルミニウム顔料分散液/メラミン樹脂分散ペースト77部をとり、実験用攪拌機で攪拌することにより水性塗料を製造した。

【0078】製造例2

ー水性塗料の製造2ー

(1)酸化チタン顔料/水性塗料用樹脂分散ペーストの製造

ステンレス容器に製造例1の(1)で得られたフィルム形成性樹脂ワニス80部をとり、実験用攪拌機で攪拌下、

脱イオン水72部、ついで酸化チタン顔料(商品名 CR-97、石原産業製)20部を添加した後、予備攪拌した。その後、連続式密閉横型分散機(DYNO-MILL型式KDL-PILOT型、Willy A Bachofen AG Maschinenfabrik製)に2パスして酸化チタン顔料分散ペーストを得た。

【0079】(2)水性塗料の製造

ステンレス容器に(1)で得られた酸化チタン顔料/水性塗料用樹脂分散ペースト100部、製造例1の(1)で得られたフィルム形成性樹脂ワニス24部、さらにメラミン樹脂(商品名 ユーバン20SB、ブチル化メラミン、不揮発分50%、三井東圧製)8部をとり、実験用攪拌機で攪拌することにより水性塗料を製造した。

【0080】製造例3

ー水性塗料の製造3ー

(1)水性塗料の製造

ステンレス容器に製造例2の(1)で得られた酸化チタン顔料/水性塗料用樹脂分散ペースト100重量部、製造例1の(1)で得られたフィルム形成性樹脂ワニス20重量部、さらにブロックイソシアネート(商品名 コロネート2507、日本ポリウレタン製)7.5重量部をとり、実験用攪拌機で攪拌することにより、水性塗料を製造した。

【0081】製造例4

ー水性塗料の製造4ー

(1)フィルム形成性樹脂ワニスの製造

(1)-1 親水性オリゴマーの合成

温度計、攪拌機、コンデンサーを備えた1000mlの反応容器にジメチロールプロピオン酸40.2重量部、トリエチルアミン30重量部、N-メチルピロリドン312重量部を加え90℃に加熱溶解させた。次に、イソホロンジイソシアネート290重量部とポリプロピレングリコール(分子量:1000)700重量部を加え10分間攪拌後、ジブチル錫ジラウレート1.03重量部を加えた。次に95℃まで昇温し、1時間反応させた。

(1)-2 水分散体の調整

温度計、攪拌機、コンデンサー、滴下ロートを備えた5000mlの反応容器に脱イオン水1757重量部、ヒドラジン水和物9.2重量部を加え攪拌下、上記で得られたウレタンプレポリマー溶液を添加した。その後、30分攪拌をおこなった。得られた組成物は白濁した安定な水分散体であった。その固形分の酸価は16.2で、得られた不揮発分は33%であった。

(2)水性塗料の製造

ステンレス容器に製造例2の(1)で得られた酸化チタン顔料/水性塗料用樹脂分散ペースト100重量部、(1)で得られたフィルム形成性樹脂ワニス37重量部、さらにメラミン樹脂(商品名 ユーバン20SB、ブチル化メラミン、不揮発分50%、三井東圧製)8重量部をとり、実験用攪拌機で攪拌することにより、水性塗料を製

造した。

【0082】製造例5 ークリヤー塗料の製造ー

(1)ワニスの製造

窒素導入管、攪拌機、温度調節機及び冷却管を備えた反応容器にキシレン70部、N-ブタノール20部を仕込んだ。メタクリル酸1.2部、スチレン26.4部、メチルメタクリレート26.4部、N-ブチルアクリレート36.0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10.0部及びアゾビスイソブチロニトリル1.0部を混合することによりモノマー溶液を別途調整した。反応容器にこのモノマー溶液20部を加え、攪拌しながら加熱し、温度を上昇させた。還元させながらモノマー溶液の残り81.0部を2時間かけて滴下し、ついでアゾビスイソブチロニトリル0.3部及びキシレン10部からなる開始剤溶液を30分かけて滴下した。反応溶液をさらに2時間攪拌還流させて反応を終了し、不揮発分50%、数平均分子量8000及びOH価48のアクリル樹脂ワニスを得た。

【0083】(2)ポリエステル樹脂の製造

窒素導入管、攪拌機、温度調節機、コンデンサー及びデカンターを備えた2Lの反応容器に、ビスヒドロキシエチルタウリン134部、ネオペンチルグリコール130部、アゼライン236部、無水フタル酸186部及びキシレン27部を仕込み、昇温した。反応により生成する水をキシレンと共沸させ除去した。還流開始より約2時間かけて温度を190℃とし、カルボン酸相当の酸価が145になるまで攪拌と脱水とを継続し、次に140℃まで冷却した。140℃の温度を保持し、カージュラE10(シェル社製のバーサティック酸グリシジルエステル)314部を30分かけて滴下し、その後2時間攪拌しながら反応を継続した後、反応を終了した。得られたポリエステル樹脂は数平均分子量1054、酸価59及びOH価90であった。

【0084】(3)樹脂粒子の製造

窒素導入管、攪拌機、冷却器及び温度調節機を備えた1Lの反応容器に、脱イオン水282部、(2)で製造したポリエステル樹脂10部及びジメチルエタノールアミン0.75部を仕込み、攪拌下温度を80℃に保持しながら溶解させた。ここにアゾビスシアノ吉草酸45部を脱イオン水45部とジメチルエタノールアミン4.3部とに溶解させた開始剤溶液を添加した。ついで、メチルメタクリレート70.7部、N-ブチルアクリレート94.2部、スチレン70.7部、2-ヒドロキシエチルアクリレート30部及びエチレングリコールジメタクリレート4.5部からなるモノマー溶液を1時間かけて反応容器に滴下した。滴下後、アゾビスシアノ吉草酸1.5部を脱イオン水15部とジメチルエタノールアミン1.4部とに溶解した開始剤溶液を添加して80℃で1時間攪拌した。その結果、不揮発分45%、pH7.2、粘度9

2cps(25℃)及び粒子径0.156μmのエマルションが得られた。このエマルションを噴霧乾燥して水を除き、得られた樹脂粒子にキシレンを樹脂粒子100部に対して200部加えることにより再分散させて樹脂粒子のキシレン分散体を作製した。粒子径は0.3μmであった。

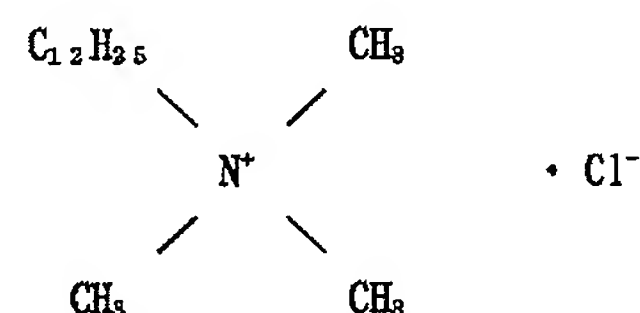
【0085】(4)クリヤー塗料の製造

ステンレス容器に(1)で製造したワニス100部、ユーバン20SE-60(三井東圧社製ブチル化メラミン樹脂)36部、モダフロー(モンサント社製表面調整剤)0.5部及び(3)で製造した樹脂粒子2.2部を取り、実験用攪拌機で攪拌することによりクリヤー塗料を製造した。

【0086】実施例1

攪拌機、温度調節機、冷却管を備えた1リットルの反応容器に、式

【化2】



で示す4級アンモニウム塩7.6部、イオン交換水392.4部を仕込み、攪拌し温度70℃にした。膨潤性層状ケイ酸塩(商品名「クニピアF」、クニミネ製)12部、イオン交換水588部からなる水分散液600部を、反応容器内部液70℃に保ちながら添加し、2時間攪拌を継続した。得られた水分散液を遠心分離により濃縮したのち、イオン交換水1000部を添加し洗浄した。さらに得られた水分散液を遠心分離により濃縮した。得られたスラリーの固形分含有量は、15重量%であった。

【0087】ステンレスビーカーに得られたスラリー130部を取り、高粘度用攪拌機で攪拌下、三井東圧製のブチル化メラミン樹脂「ユーバン20SB」39部、ジエチレングリコールモノエチルエーテル1部、ソルベッソ150の9部をあらかじめ混合した溶液49部を添加した。さらに攪拌することにより、スラリーからはきだされた水110.5部を除去して、水性塗料用増粘剤を得た。

【0088】実施例2

メラミン樹脂を、三井東圧製のメトキシ化メチロールメラミン樹脂「サイメル303」に変更し、メラミン樹脂19.5部、ジエチレングリコールモノエチルエーテル2.95部、ソルベッソ150の26.55部を用いること以外は実施例1と同様にして水性塗料用増粘剤を得た。

【0089】実施例3

メラミン樹脂を、三井東圧製のメトキシ/ブトキシ混合アルキルエーテル化メチロールメラミン樹脂「サイメル

235」に変更したこと以外は実施例2と同様にして水性塗料用増粘剤を得た。

【0090】実施例4

メラミン樹脂を、三井東圧製のブチル化メラミン樹脂「マイコート506」に変更したこと以外は実施例2と同様にして水性塗料用増粘剤を得た。

【0091】実施例5

製造例1で得られた水性塗料189部に実施例1で得られた水性塗料用増粘剤15.1部を添加して、実験用攪拌機で均一分散させた。さらに、20℃での#4FC粘度が30秒となるようにイオン交換水を加え、水性塗料組成物を得た。

【0092】得られた水性塗料組成物の分散性及び塗料粘性を以下のようにして評価した。

【0093】分散性

1. 水性塗料組成物をガラス板上に流し塗りし、ブツ及び凝集物の有無を観察した。

【0094】以下の基準により分散性を3段階レベルで評価した。得られた結果を表1に示す。

【0095】

○；ブツおよび凝集物認められず

△；若干量のブツおよび凝集物あり

×；多量のブツおよび凝集物あり

【0096】塗料粘性

E型粘度計(TOKIMEC製)を用いてずり速度を1分間隔で変化させながら水性塗料組成物の粘度を測定した。得られた結果を図1に示す。

【0097】次いで、金属鋼板を脱脂し、この上に自動車用電着塗膜及び中塗り塗膜を設けた。この中塗り塗膜上に、上述のように調製した水性塗料組成物を膜厚12μmとなるように塗布し、60℃で5分間予備乾燥した。得られた塗膜の上に、製造例3で得た油性クリヤー塗料を膜厚35μmとなるように塗布し、130℃で20分間焼き付けた。

【0098】得られた積層塗膜の耐水性を以下のようにして評価した。

【0099】塗膜の耐水性

40℃の恒温水槽に積層塗膜板を4分の3浸漬させ、10日後に2次密着性を観察した。

【0100】以下の基準により耐水性を3段階レベルで評価した。結果を表1に示す。

【0101】

○；浸水部の2次密着試験における剥離が0%

△；浸水部の2次密着試験における剥離が1～50%

×；浸水部の2次密着試験における剥離が51～100%

【0102】実施例6

水性塗料用増粘剤を実施例2で得られたものに変更したこと以外は実施例5と同様にして水性塗料組成物及び積層塗膜を得、評価した。結果を表1及び図2に示す。

【0103】実施例7

水性塗料用増粘剤を実施例3で得られたものに変更したこと以外は実施例5と同様にして水性塗料組成物及び積層塗膜を得、評価した。結果を表1及び図3に示す。

【0104】実施例8

水性塗料用増粘剤を実施例4で得られたものに変更したこと以外は実施例5と同様にして水性塗料組成物及び積層塗膜を得、評価した。結果を表1及び図4に示す。

【0105】実施例9

製造例2で得られた水性塗料132部に実施例1で得られた水性塗料用増粘剤7部を添加して、実験用攪拌機で均一分散させた。さらに、20℃での#4FC粘度が30秒となるようにイオン交換水を加え、水性塗料組成物を得た。得られた水性塗料組成物の分散性及び塗料粘性を実施例5と同様にして評価した。

【0106】次いで、水性塗料組成物を膜厚35μmとなるように塗布し、その上にクリヤー塗料を塗布しないこと以外は実施例5と同様にして積層塗膜を得、耐水性を評価した。結果を表1及び図5に示す。

【0107】実施例10

製造例3で得られた水性塗料127.5重量部に実施例1で得られた水性塗料用増粘剤7重量部を添加して、実験用攪拌機で均一分散させた。さらに20℃での#4FC粘度が30秒となるようにイオン交換水を加え、水性塗料組成物を得た。得られた水性塗料組成物の分散性及び塗料粘性を実施例5と同様にして評価した。次いで、水性塗料組成物を膜厚35μmとなるように塗布し、その上にクリヤー塗料を塗布しないこと以外は実施例5と同様にして積層塗膜を得、耐水性を評価した。結果を表1及び図6に示す。

【0108】実施例11

製造例4で得られた水性塗料組成物145重量部に実施例1で得られた水性塗料用増粘剤7重量部を添加して、実験用攪拌機で均一分散させた。さらに、20℃での#4FC粘度が30秒となるようにイオン交換水を加え、水性塗料組成物を得た。得られた水性塗料組成物の分散性及び塗料粘性を実施例5と同様にして評価した。次いで、水性塗料組成物を膜厚35μmとなるように塗布し、その上にクリヤー塗料を塗布しないこと以外は実施例5と同様にして積層塗膜を得、耐水性評価した。その結果を表1及び図7に示す。

【0109】比較例1

製造例1で得られた水性塗料189部に膨潤性層状ケイ酸塩(商品名 クニピアF、クニミネ製)3部を添加して、実験用攪拌機で均一分散させた。さらに、20℃での#4FC粘度が30秒となるようにイオン交換水を加え、水性塗料組成物を得た。得られた水性塗料組成物の分散性及び塗料粘性を実施例5と同様にして評価した。尚、水性塗料用増粘剤の凝集により粘度測定は行わなかった。

【0110】次いで、実施例5と同様にして積層塗膜を得、耐水性を評価した。結果を表1に示す。

【0111】比較例2

製造例1で得られた水性塗料に20℃での#4FC粘度が30秒となるようにイオン交換水を加え、水性塗料組成物を得た。得られた水性塗料組成物の分散性及び塗料粘性を実施例5と同様にして評価した。

【0112】次いで、実施例5と同様にして積層塗膜を得、耐水性を評価した。結果を表1及び図1～4に対象として示す。

【0113】比較例3

製造例2で得られた水性塗料に20℃での#4FC粘度が30秒となるようにイオン交換水を加え、水性塗料組成物を得た。得られた水性塗料組成物の分散性及び塗料粘性を実施例5と同様にして評価した。

【0114】次いで、水性塗料組成物を膜厚35μmとなるように塗布し、その上にクリヤー塗料を塗布しないこと以外は実施例5と同様にして積層塗膜を得、耐水性を評価した。結果を表1及び図5に示す。

【0115】比較例4

水性塗料を製造例3で得られたものに変更した以外は、比較例3と同様にして水性塗料組成物及び積層塗膜を得、評価した。結果を表1及び図6に示す。

【0116】比較例5

水性塗料を製造例4で得られたものに変更した以外は、比較例3と同様にして水性塗料組成物及び積層塗膜を得、評価した。結果を表1及び図7に示す。

【0117】

【表1】

実施例No.	水性塗料	増粘剤	クリヤー塗料	分散性	耐水性
5	製造例1	実施例1	製造例5	○	○
6	製造例1	実施例2	製造例5	○	○
7	製造例1	実施例3	製造例5	○	○
8	製造例1	実施例4	製造例5	○	○
9	製造例2	実施例1	—	○	○
10	製造例3	実施例1	—	○	○
11	製造例4	実施例1	—	○	○
比較1	製造例1	F	製造例5	×	×
比較2	製造例1	—	製造例5	○	○
比較3	製造例2	—	—	○	○
比較4	製造例3	—	—	○	○
比較5	製造例4	—	—	○	○

【0118】

【発明の効果】水性媒体中での分散性に優れ、水性塗料の増粘剤として使用した場合に、得られる塗膜の耐水性を劣化させないメラミン樹脂含有有機粘土複合体が提供された。

【図面の簡単な説明】

【図1】 水性塗料組成物(実施例5、比較例2)のシェアによる粘度変化である。

【図2】 水性塗料組成物(実施例6、比較例2)のシェアによる粘度変化である。

【図3】 水性塗料組成物(実施例7、比較例2)のシェアによる粘度変化である。

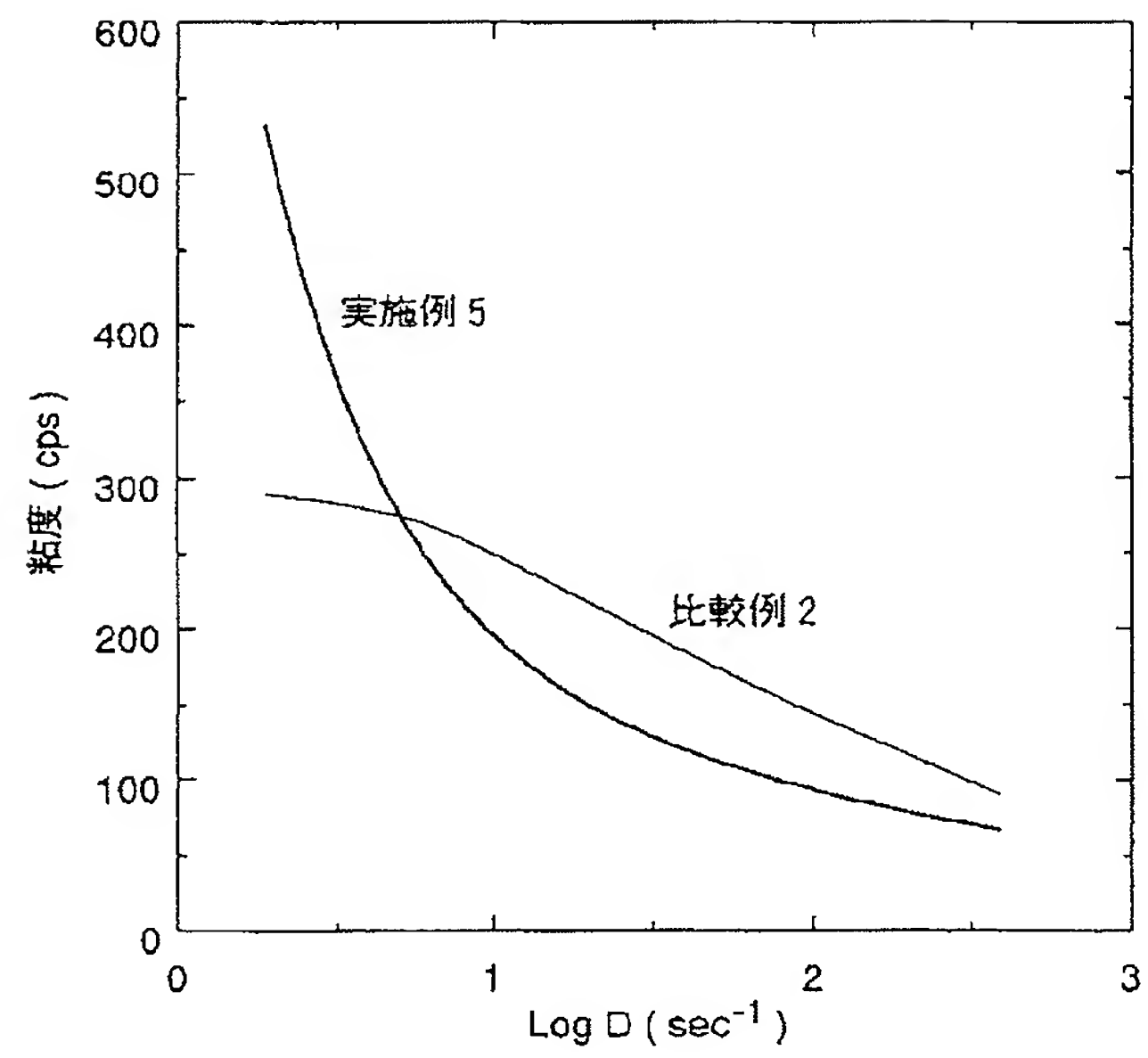
【図4】 水性塗料組成物(実施例8、比較例2)のシェアによる粘度変化である。

【図5】 水性塗料組成物(実施例9、比較例3)のシェアによる粘度変化である。

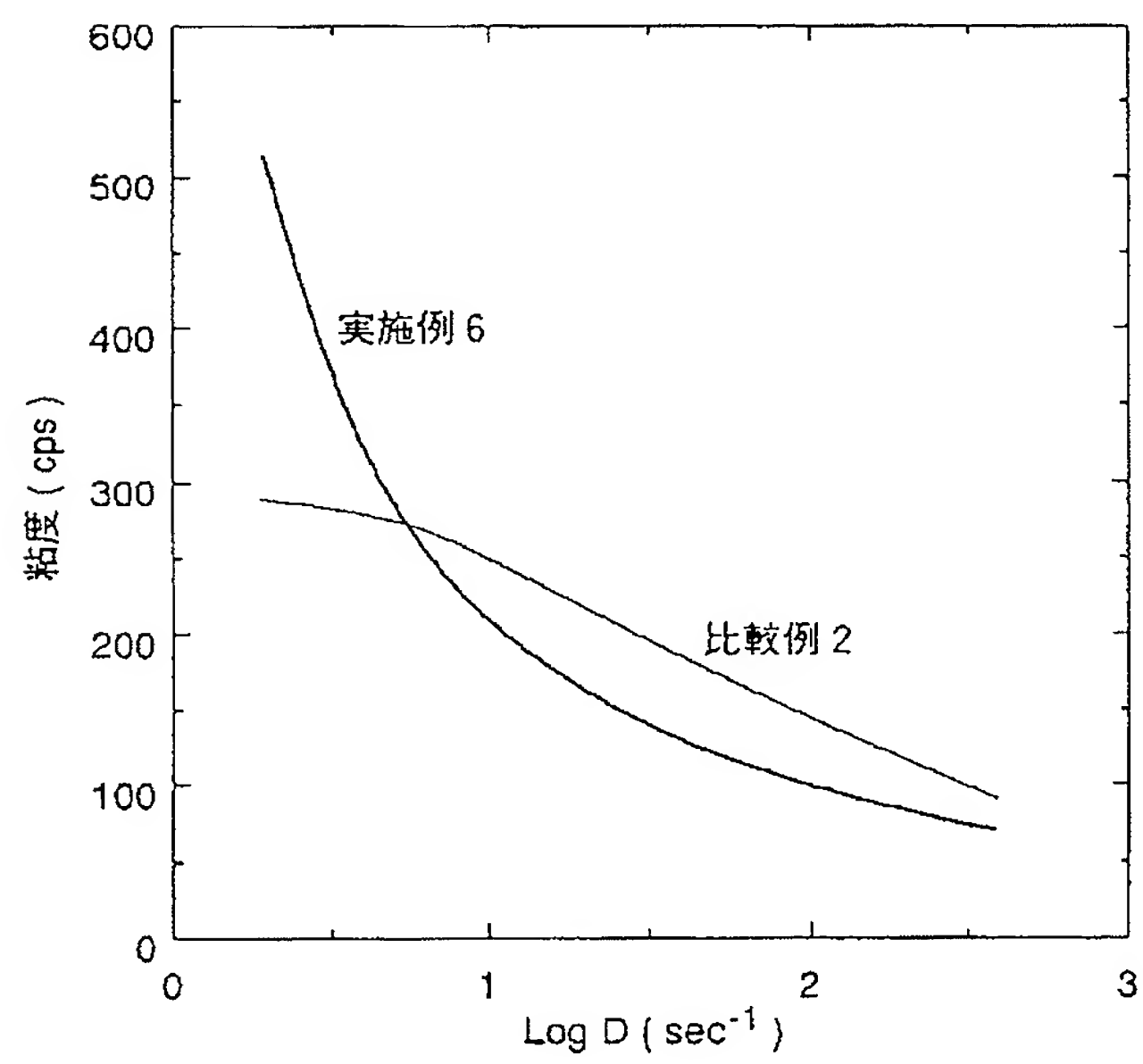
【図6】 水性塗料組成物(実施例10、比較例4)のシェアによる粘度変化である。

【図7】 水性塗料組成物(実施例11、比較例5)のシェアによる粘度変化である。

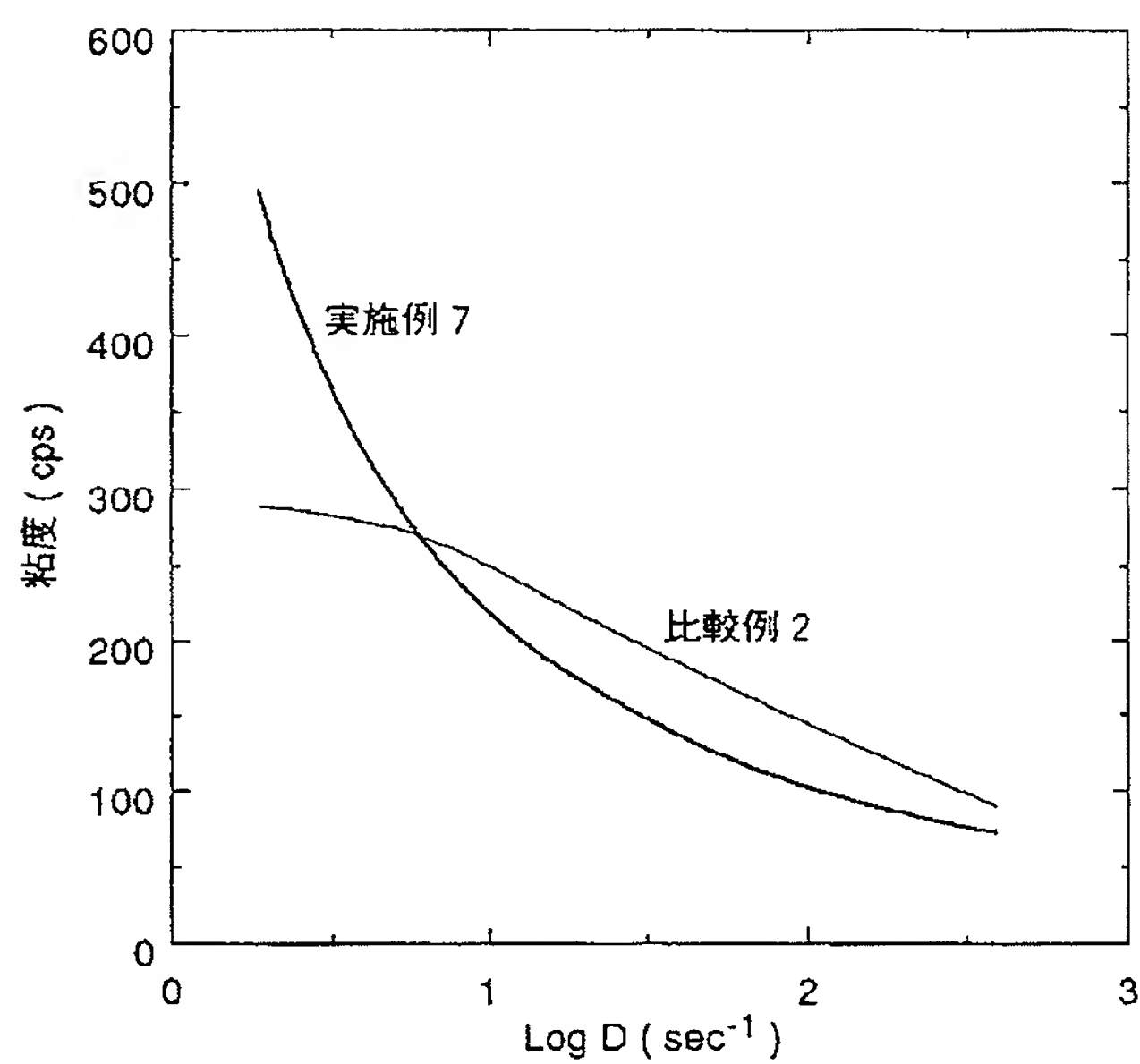
【図1】



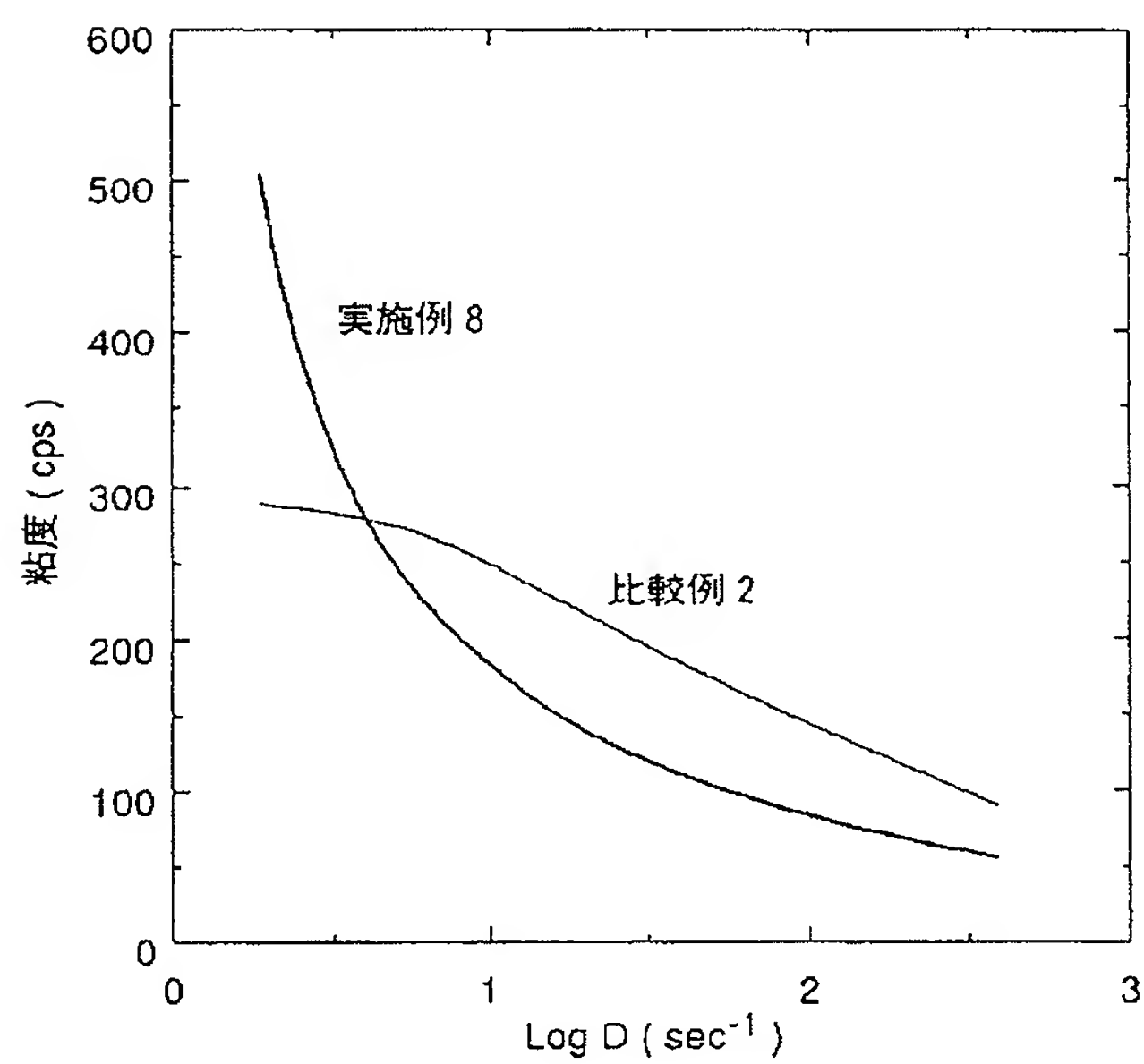
【図2】



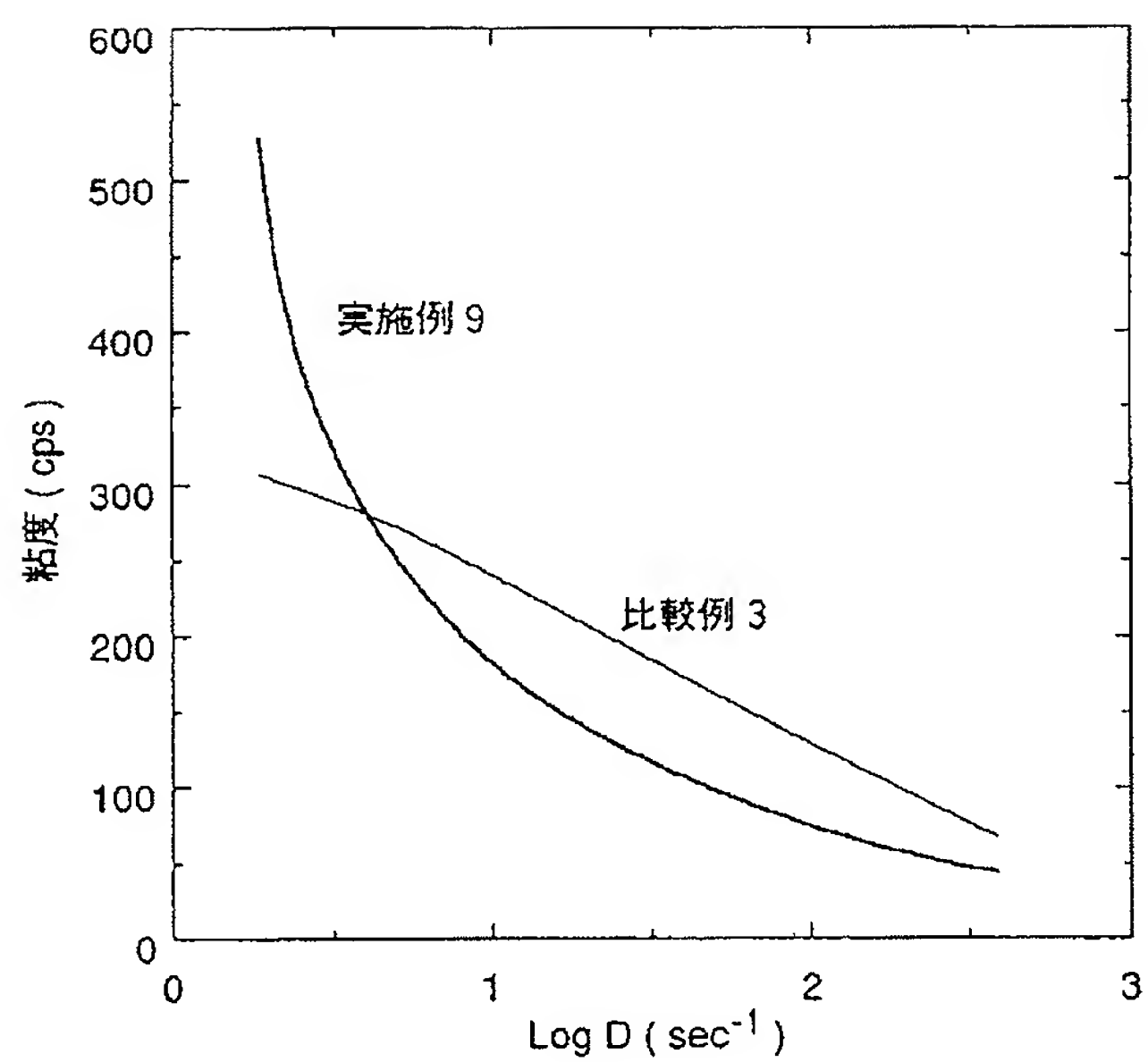
【図3】



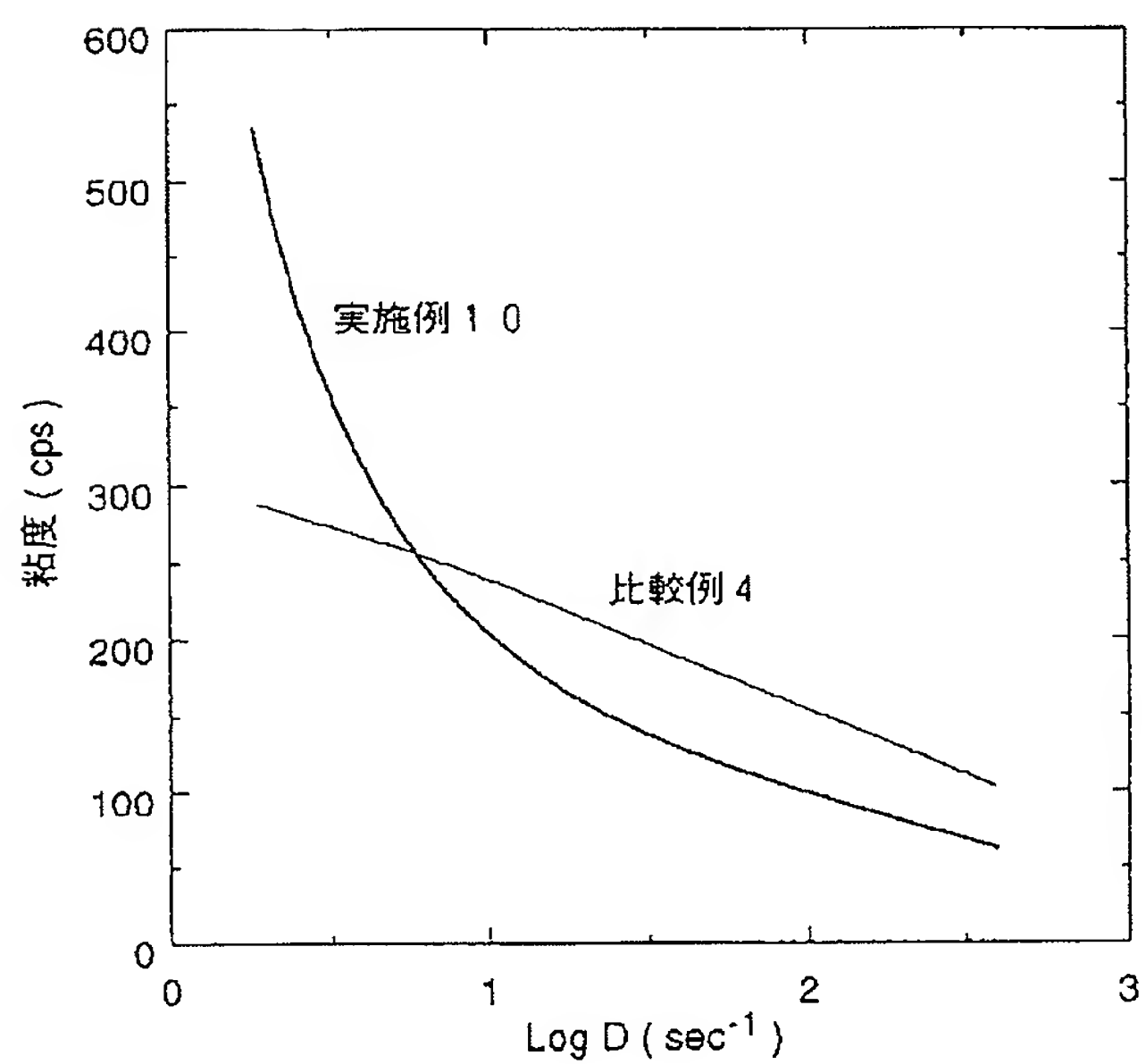
【図4】



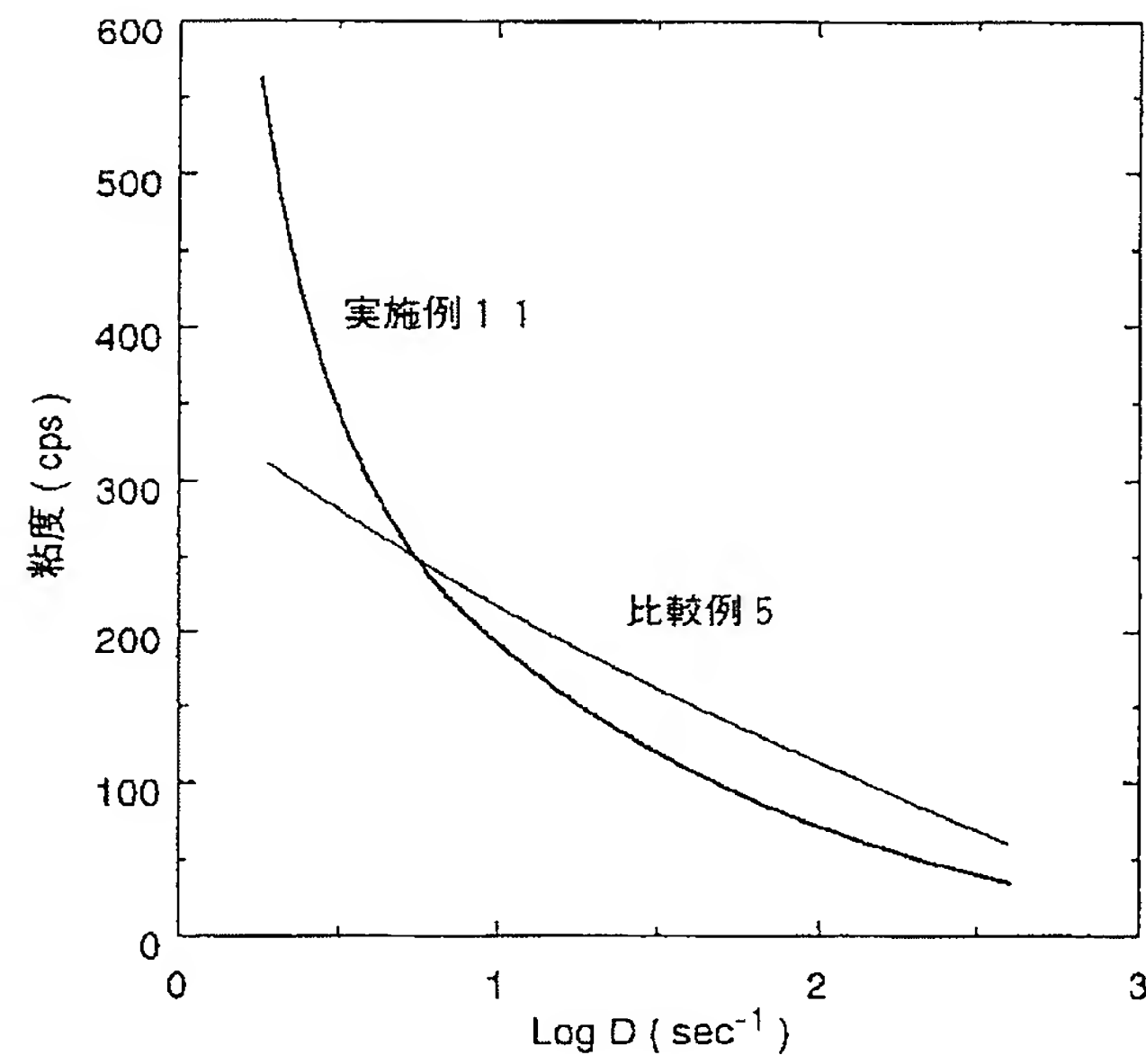
【図 5】



【図 6】



【図7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 133/00	P G D		C 0 9 D 133/00	P G D
167/08	P L J		167/08	P L J
175/04	P H M		175/04	P H M
C 0 9 K 3/00	1 0 3		C 0 9 K 3/00	1 0 3 F
				1 0 3 K